

## Process for the preparation of alkylphenyl alkyl ethers of alkylphenyl alkyl thioethers

**Patent number:** EP0530454  
**Publication date:** 1993-03-10  
**Inventor:** KOEHLER GUENTHER DR (DE); BICKERT PETER DR (DE)  
**Applicant:** HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C07C41/16; C07C43/205; C07C43/215; C07C205/37; C07C319/14; C07C321/28  
- **european:** C07C41/16; C07C205/37; C07C319/14  
**Application number:** EP19920110437 19920620  
**Priority number(s):** DE19914126671 19910813

**Also published as:**

US5387718 (A1)  
JP6025056 (A)  
DE4126671 (A1)  
EP0530454 (B1)

**Cited documents:**

EP0104598  
GB2026484  
EP0000162  
US4310706  
FR2595959

**Report a data error here**

**Abstract of EP0530454**

The invention relates to a process for the preparation of alkyl phenyl ethers or alkylphenyl alkyl thioethers of the general formula where U = O, S, R1 to R6 are identical or different and represent alkyl or aryl groups having 1 to 6 C atoms, R1 to R5 can also be other functional groups, in particular -COOR, -NO2, -NH2, -O-CH2-CH2-OH, -OH, -CHO, -Hal, but the radicals R1 to R5 can also be bridged by bifunctional substituents, in particular -(CH2)x-, -(CH2)x-Z-(CH2)y-, in which Z = hetero, x = 0-7 and y = 0-7 or by unsaturated substituents or by fused ring systems, by reaction of the corresponding phenols or thiophenols with dialkyl carbonates, which is characterised in that it is carried out at temperatures of 70-300 DEG C at elevated pressure or normal pressure in the presence of monocyclic, bicyclic, polycyclic or acyclic amidines as catalysts.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 530 454 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92110437.8**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 43/205, C07C 321/28,  
C07C 41/16, C07C 319/14,  
//C07C205/37, C07C43/215**

(22) Anmeldetag: **20.06.92**

(30) Priorität: **13.08.91 DE 4126671**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.03.93 Patentblatt 93/10**

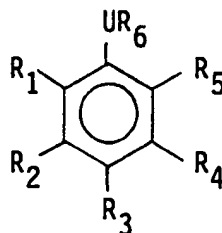
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20  
W-4370 Marl 1(DE)**

(72) Erfinder: **Köhler, Günther, Dr.  
Bitterfelder Strasse 7a  
W-4370 Marl(DE)  
Erfinder: Bickert, Peter, Dr.  
Eupener Weg 11 a  
W-4400 Münster(DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Alkylphenylalkylethern oder Alkylphenylalkylthioethern.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenylethern oder Alkylphenylalkylthioethern der allgemeinen Formel



wobei U = O, S,

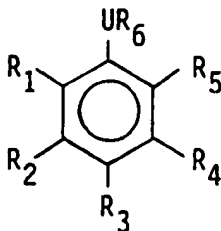
R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen, R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> auch andere funktionelle Gruppen sein können, insbesondere -COOR, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OH, -CHO, -Hal, die Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> aber auch durch bifunktionelle Substituenten, insbesondere -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-, worin Z = Hetero, x = 0-7 und y = 0-7 oder durch ungesättigte Substituenten oder durch anellierte Ringsysteme überbrückt sein können, durch Umsetzung der entsprechenden Phenole oder Thiophenole mit Dialkylcarbonaten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß bei Temperaturen von 70-300 °C unter erhöhtem Druck oder Normaldruck in Gegenwart von monocyclischen, bicyclischen, polycyclischen oder acyclischen Amidinen als Katalysatoren gearbeitet wird.

EP 0 530 454 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenylalkylethern durch Umsetzung von Alkylphenolen mit Dialkylcarbonat in Gegenwart von Amidin-Katalysatoren.

Alkylphenylalkylether im Sinne dieses Verfahrens sind sowohl die vom Sauerstoff abgeleiteten Ether als auch die vom Schwefel abgeleiteten Thioether.

Die Phenylether haben folgende Formel:



U = O, S,

R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> sind gleich oder verschieden und stellen Alkyl- oder Arylgruppen dar; R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> können auch andere funktionelle Gruppen sein, wie z. B. -COOR, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OH, -CHO, -Hal, sind aber nicht beschränkt darauf.

Die Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> können auch durch entsprechende bifunktionelle Substituenten wie z. B. -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>- (Z = Hetero, x = 0-7, y = 0-7) oder insbesondere ungesättigte Substituenten überbrückt sein, wie sie für anellierte Ringsysteme, z. B. Naphtyl, Phenanthryl, Anthracenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Indyl, aber nicht beschränkt darauf, charakteristisch sind.

Die Alkylierung von Phenolen und Thiophenolen wird üblicherweise mit Alkylestern anorganischer Säuren bzw. mit Halogencarbonsäureestern ausgeführt, wie aus Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" bekannt ist. Vorteilhaft dagegen sind die Verfahren zur Herstellung von Phenylalkylethern, die in EP-PS 0 000 162 beschrieben sind. Dabei werden Phenole mit Dimethylcarbonat in Gegenwart von tert.-Aminen oder Phosphinen umgesetzt. Die EP-PS 0 104 598 beschreibt ebenfalls ein Alkylierungsverfahren mit Dimethylcarbonat, wobei sterisch gehinderte Alkylphenole in Gegenwart eines tert.-Amins, wie 4-(dimethylamino)-Pyridin, alkyliert werden können. Ebenfalls mit tert.-Aminen als Katalysatoren wird in EP-PS 0 315 334 die Methylierung mit Dimethylcarbonat beschrieben, wobei hier speziell ein Zuckerderivat, das Dianhydrosorbitol, methyliert wird.

Darüber hinaus wird in FR-PS 2 595 959 die Herstellung von Alkylphenylmethylethern durch Umsetzung von Alkylphenolen mit Dimethylcarbonat in Gegenwart von substituierten Guanidinen beschrieben.

M. Lissel et al. [Synthesis 1986, 382] setzt auch Thiophenol mit Dimethylcarbonat in Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Kronenether um und erhielt mit ca. 80 % Ausbeute den entsprechenden Thioether.

Die Nachteile all dieser Verfahren sind, daß die Reaktionen mit Katalysatoren ausgeführt werden, die

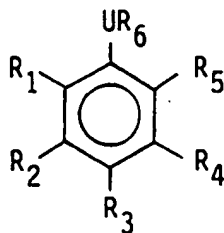
- ◆ giftig sind (wie z. B. Phosphine und Kronenether),
- ◆ Wasserschadstoffe sind (tert.-Amine, quaternäre Ammoniumsalze, Guanidine),
- ◆ teuer sind (Kronenether, Guanidine),
- ◆ nur einmalig verwendet werden können (Guanidine),
- ◆ geringe Raum-Zeit-Ausbeuten gestatten (tert.-Amine),
- ◆ zum Teil nur unter hohem Druck Umsetzungen ermöglichen (Phosphine).

Ein besonderer Nachteil der mit Guanidinen katalysierten Veretherung besteht in der Neigung dieser Stickstoffbasen, Substituenten vom Katalysator auf das zu alkylierende Phenol unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte sowie unter Zerstörung des katalytisch wirksamen Guanidinsystems zu übertragen. Dies bedeutet eine wesentliche Einschränkung sowohl hinsichtlich der Lebensdauer des Katalysators als auch hinsichtlich der Auswahl eines geeigneten, nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen führenden Guanidins.

Es ist demzufolge Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Phenylalkylethern zu entwickeln, wobei umweltverträgliche Katalysatoren eingesetzt werden, die gut verfügbar und wiederverwendbar sind und unter geringsten Nebenreaktionen mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute eine Synthese gestatten.

Gelöst wurde die Aufgabe dadurch, daß cyclische und acyclische Amidinbasen als Katalysatoren Anwendung finden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenylalkylethern oder Alkylphenylalkylthioethern der allgemeinen Formel



wobei U = O, S,

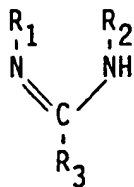
R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen, R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> auch andere funktionelle Gruppen sein können, insbesondere -COOR, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OH, -CHO, -H, -Hal, die Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> aber auch durch bifunktionelle Substituenten, insbesondere -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-, worin Z = Hetero, x = 0-7 und y = 0-7 oder durch ungesättigte Substituenten oder durch anellierte Ringsysteme überbrückt sein können, durch Umsetzung der entsprechenden Phenole oder Thiophenole mit Dialkylcarbonaten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß bei Temperaturen von 70-300 °C unter erhöhtem Druck oder Normaldruck in Gegenwart von monocyclischen, bicyclischen, polycyclischen oder acyclischen Amidinen als Katalysatoren gearbeitet wird.

Die beschriebene Veretherung wird insbesondere bei Drücken bis 6 bar durchgeführt. Sie kann aber auch bei Drücken oberhalb von 6 bar durchgeführt werden. Letzteres ist aus ökonomischen Gründen weniger vorteilhaft.

Als Amidine sind alle alkyl-, cycloalkyl- und arylsubstituierten Amidine der Formel I sowie deren heterosubstituierte, überbrückte und anellierte bi- oder polycyclische Derivate geeignet. Unsubstituiertes Amidin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = H und R<sub>4</sub> = H) ist im freien Zustand unbeständig und wird nicht beansprucht.

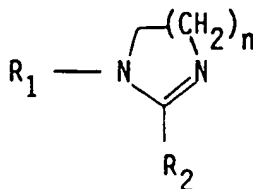
Besonders geeignete Veretherungskatalysatoren sind solche Amidine, in denen die Amidin-Gruppierung Bestandteil eines Ringsystems ist, z. B. in Imidazolin, Pyrimidin, 1,3-Diazepin, sowie deren anellierten Derivaten.

I)



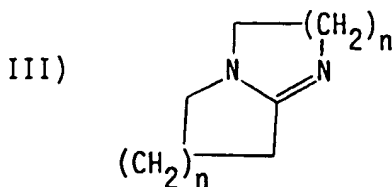
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H, geradkettiger oder verzweigter Alkyl, substituierter Cycloalkyl oder Aryl mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

II)

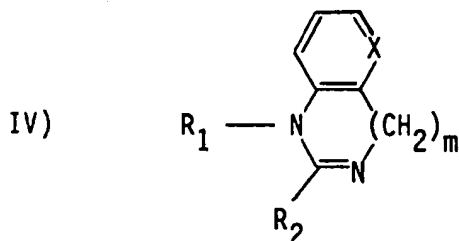


n = 1-6

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl bzw. Cycloalkyl, Aryl



n = 1-6



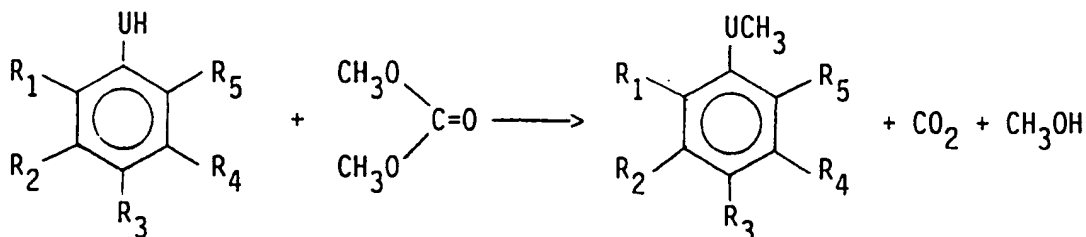
m = 0-6

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = geradkettiger oder verzweigter Cycloalkyl C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

x = O, N, S

Die Basizität von Amidinen liegt bekanntlich über der von tert.-Aminen, jedoch unterhalb der Basizität von Guanidinen. Es ist deshalb besonders überraschend, daß Amidine besser als Veretherungskatalysatoren geeignet sind, als Guanidine. Gegenüber den tert.-Aminen zeichnen sie sich durch erhöhte Resistenz gegenüber Oxidationsmitteln aus. [R. Schwesinger, Chimia 39, 269 (1985) und Schwesinger, Mißfeldt, Angew. Chemie, 99, 1210 (1987)]. Dies wirkt sich im Vergleich zu Aminen besonders günstig auf die Standfestigkeit des Katalysators aus.

Die Umsetzung von Phenolen mit Dimethylcarbonat kann durch folgende Formel wiedergegeben werden:



U = O, S

Im Vergleich zu den bekannten Verfahren werden nach der vorliegenden Erfindung Alkylphenylalkylether in sehr guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten. Als Nebenprodukt fallen ausschließlich CO<sub>2</sub> und Alkohol an, die hinsichtlich der Entsorgung als unproblematisch angesehen werden können.

Überraschend war gegenüber den bisher bekannten Verfahren, daß die Reaktion in weniger als 5 Stunden und unter Normaldruck oder unter gering erhöhtem Druck in weniger als 3 Stunden bei den meisten Phenolen zu nahezu vollständigem Umsatz führt (≥ 98 %). Besonders zweckmäßig ist darüber hinaus die häufige Wiederverwendbarkeit des Katalysators, der nach der beendeten Umsetzung nach der Destillation unverändert im Sumpf zurückbleibt. Durch erneute Zugabe von Phenol und Eindosierung von Dimethylcarbonat kann der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator mindestens 10 mal wiederverwendet werden. Dabei wird in allen Fällen nahezu der gleiche Phenolumsatz erzielt wie bei der erstmaligen Verwendung. Das Verfahren kann auf entsprechende Weise auch kontinuierlich betrieben werden.

Es wird sowohl unter Normaldruck als auch unter leicht erhöhtem Druck innerhalb von 2-4 h fast vollständiger Phenolumsatz erzielt, wobei mit oder ohne inerten Lösungsmitteln die gleiche hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu verzeichnen ist.

Als Ausgangsphenole kommen beispielsweise in Frage: Phenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Resorzin, 5 Phloroglucin, Pyrogallol, o-, m-, p-Kresol, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-, 3,4-Xylenol, 3,4-Isopropylphenol, 2,3,4-n-Butyl-, 2,3, oder 4,-sec.-Butyl- und 2,3 oder 4,-Isobutylphenol, 2,4,6,-Trimethylphenol, 2-Isopropyl-5-methylphenol, 2-tert.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-, 2,5-di-tert.-Butylphenol, 2,5-Dimethyl-4-tert.-butylphenol, 2-Cyclohexylphenol, 4-Cyclohexylphenol, 4-n-Hexylphenol, 4-n-Octylphenol, Salicylsäure (-ester), Salicylaldehyd, Eugenol, Ioeugenol, Vanillin,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol, 2- oder 4-Aminophenol, Anisaldehyd, Anissäure (-ester), 10 Brenzkatechinmonomethylester, Guajakol, 4-tert.-Butylbrenzkatechin. In Analogie dazu kommen die entsprechenden Thiophenole ebenfalls in Frage.

Bevorzugte Dialkylcarbonate sind: Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat, Di-n-propylcarbonat, Di-n-butylcarbonat, Dibenzylcarbonat.

Als Katalysatoren verwendet man Amidine, die zwischen 0,1-10 %, bezogen auf eingesetztes Phenol, 15 vorgelegt werden. Besonders geeignet sind: 1,3-Diazepine, Benzimidazole, Diazabicyclododecatrien (2,4,6), 1,5-Diazabicycloocten-3, Diazabicycloundecen, 4,5-Dihydro-2-phenylimidazol, 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (Lysidin), N,N'-Dibenzylbenzamidin und N,N'-Dicyclohexylbenzamidin.

Es kann auch in Gegenwart von Lösemitteln gearbeitet werden. Geeignete Lösemittel sind inert und 20 hochsiedend, z. B. Xylol, Mesitylen, Nonan, Decan, N-Methylpyrrolidon. Die Temperaturen liegen bei 70-300 °C, vorzugsweise 130 bis 190 °C; angewendet wird Normaldruck oder leicht erhöhter Druck bis 6 bar. Das Verfahren verläuft auch bei Drücken > 6 bar erfindungsgemäß. Es kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden.

Die nach diesem Verfahren synthetisierten Produkte sind wichtige Vorprodukte bzw. schon selbst 25 Riechstoffe, Pharmaka, Pflanzenschutzmittel und Stabilisatoren für Speiseöle.

#### **Beispiel 1:**

10 mol p-tert.-Butylphenol werden mit 0,2 mol 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-non-5-en (DBN) in einen Reaktor mit Rührvorrichtung vorgelegt und zusammen mit einem Lösungsmittel wie Decan auf 160 °C erhitzt. Dazu 30 werden über ein Einleitungsrohr, das bis zum Reaktorboden reicht, 12 mol Dimethylcarbonat im Verlauf von 4 Stunden gleichmäßig eindosiert. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird (zusammen mit dem CO<sub>2</sub>) über eine Kolonne abdestilliert. Dadurch ist gewährleistet, daß die Reaktionstemperatur nicht absinkt.

Man erhält nach Beendigung der Reaktion 9,5 mol p-tert.-Butylphenylmethylether, was nach der Destillation 95 % Ausbeute bedeutet. Im Sumpf bleiben 0,18 mol Diazabicyclononen unverändert zurück.

#### **Beispiel 2:**

15 mol Eugenol werden mit 0,2 mol 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undecen-7 und 16 mol Dimethylcarbonat in einen Druckreaktor vorgelegt, der verschlossen und auf 150 °C erhitzt wird. Nach 2 Stunden kann 40 vollständiger Umsatz von Eugenol festgestellt werden, wobei nach der Destillation 13 mol Eugenolmethylether und 1 mol Isoeugenolmethylether erhalten werden können, was einer Ausbeute von 86 % entspricht.

#### **Beispiel 3:**

45 In einen Rührkessel mit Destillationsaufsatz und Dosiervorlage werden 20 mol 2-sec.-Butylphenol, 0,4 mol Methylimidazol und N-Methylpyrrolin-2-on vorgelegt und auf 170 °C erhitzt. Dazu werden über ein Einleitungsrohr 24 mol Dimethylcarbonat innerhalb von 5 Stunden eingetragen. Dabei wird kontinuierlich das entstehende Methanol über Kopf abdestilliert. Nach destillativer Aufarbeitung werden 19,0 mol 2-sec.-Butylphenylmethylether erhalten, was 95 % Ausbeute entspricht.

#### **Beispiel 4:**

5 mol  $\beta$ -Naphthol werden mit 6 mol Dimethylcarbonat und 0,25 mol 4,5-Dihydro-2-phenylimidazol in einen Rührautoklav vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Nach 2,5 Stunden kann gaschromatographisch 55 vollständiger Umsatz von  $\beta$ -Naphthol festgestellt werden.

Nach destillativer Aufarbeitung werden 4,5 mol  $\beta$ -Naphthylmethylether erhalten.

**Beispiel 5:**

10 mol 2-Nitrophenol werden in einem Rührkessel zusammen mit 800 ml Nonan und 5 % N,N'-Dimethylbenzamidin vorgelegt und auf 150 °C erhitzt. Dazu werden innerhalb von 5 h 12 mol Dimethylcarbonat eindosiert. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird über eine Kolonne abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet. Es werden ca. 9 mol 2-Nitroanisol erhalten, was einer Ausbeute von ca. 90 % entspricht.

**Beispiel 6:**

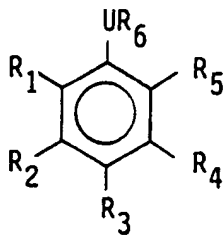
Es werden 5 mol o-tert.-Butylphenol mit 400 ml Decan und 5 % 4,5-Dihydro-2-phenylimidazol vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Dazu werden innerhalb von 4 h 5,5 mol Diethylcarbonat zudosiert. Das entstehende Ethanol wird aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich abdestilliert. Nach beendeter Reaktion werden 4,6 mol o-tert.-Butylethoxybenzol aus dem Gemisch durch Destillation erhalten. Die Ausbeute entspricht 92 % der Theorie.

**Beispiel 7:**

1 mol Thiophenol wird mit 100 ml Nonan und 5 % 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-non-5-en vorgelegt und auf 150 °C erhitzt. Dazu werden innerhalb von 4 h 1,2 mol Dimethylcarbonat zudosiert. Das entstehende Methanol wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Thioanisol wird nach beendeter Reaktion mit einer destillativen Ausbeute von 88 % erhalten.

**Patentansprüche**

- Verfahren zur Herstellung von Alkylphenylalkylethern oder Alkylphenylalkylthioethern der allgemeinen Formel

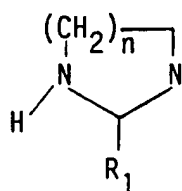


wobei U = O, S,

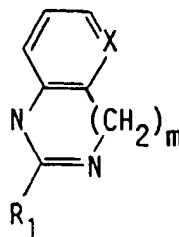
R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen, R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> auch andere funktionelle Gruppen sein können, insbesondere -COOR, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OH, -CHO, -H, -Hal, die Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> aber auch durch bifunktionelle Substituenten, insbesondere -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-, worin Z = Hetero, x = 0-7 und y = 0-7 oder durch ungesättigte Substituenten oder durch anellierte Ringsysteme überbrückt sein können, durch Umsetzung der entsprechenden Phenole oder Thiophenole mit Dialkylcarbonaten, dadurch gekennzeichnet,

daß bei Temperaturen von 70-300 °C unter erhöhtem Druck oder Normaldruck in Gegenwart von monocyclischen, bicyclischen, polycyclischen oder acyclischen Amidinen als Katalysatoren gearbeitet wird.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß cyclische Amidine der allgemeinen Formel



bzw.



eingesetzt werden, worin

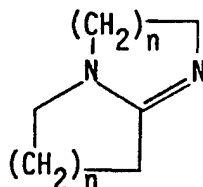
n = 1-6 bzw. m = 0-6 und

R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Aryl, Cycloalkyl

x = O, N, S,

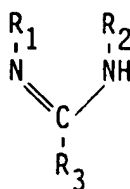
bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß cyclische Amidine der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, worin n = 1-6 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß cyclische Amidine der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl oder Aryl mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> bedeuten.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Katalysator Diazabicyclononen oder Diazabicycloundecen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß bei einer Temperatur von 130-190 °C gearbeitet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß in Gegenwart eines Lösemittels gearbeitet wird.



8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verfahren auch kontinuierlich und diskontinuierlich betrieben werden kann.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT Nummer der Anmeldung

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

EP 92 11 0437

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
D,X	EP-A-0 104 598 (PPG INDUSTRIES) * Seite 7, Zeile 8 - Zeile 11; Ansprüche; Beispiele *	1,6-8	C07C43/205 C07C321/28 C07C41/16 C07C319/14
X	GB-A-2 026 484 (ANIC) * Beispiel 5 *	1,6,8	//C07C205/37 C07C43/215
D,X	EP-A-0 000 162 (BASF) * Seite 9, Zeile 8 - Zeile 10; Ansprüche * * Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 14 *	1,6-8	
X	US-A-4 310 706 (P. E. STREGE) * das ganze Dokument *	1,6-8	
D,X	FR-A-2 595 959 (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) * Seite 10, Zeile 14 - Zeile 24; Ansprüche *	1,6-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)
			C07C
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung den Vorschriften des Europäischen Patentübereinkommens so wenig, daß es nicht möglich ist, auf der Grundlage einiger Patentansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche: Unvollständig recherchierte Patentansprüche: Nicht recherchierte Patentansprüche: Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p>Siehe Ergänzungsblatt C</p>			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11 NOVEMBER 1992	Prüfer WRIGHT M.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EP 92 11 0437

-C-

#### UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE

Unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1-8

Da die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenyl alkylethern oder -thioethern betrifft, ist die Recherche auf Verfahren wobei R<sup>6</sup> = alkyl beschränkt